

002271515

WPI Acc No: 1979-70725B/197939

Optical glass contg. boron phosphate and aluminium metaphosphate - and  
oxides of silicon, titanium, potassium, sodium, arsenic, boron, niobium,  
tantalum and zirconium

Patent Assignee: MINOLTA CAMERA KK (MIOC )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 54105119	A	19790817			197939	B
JP 86009262	B	19860320			198616	

Priority Applications (No Type Date): JP 7810400 A 19780203

Abstract (Basic): JP 54105119 A

An optical glass consists of the following compsn. by wt.%: 20-55 SiO<sub>2</sub>, 15-35 TiO<sub>2</sub>, 10-22 K<sub>2</sub>O, 0-12 Na<sub>2</sub>O, (where the total of K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O is 15-22 wt.%), 0-15 BPO<sub>4</sub>, 0-10 Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (where the total of BPO<sub>4</sub> + Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> is 3-15 wt.%), 0.1-1 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-15 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-10 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0-10 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0-5 ZrO<sub>2</sub>, and 0-10 F. Phosphates such as BPO<sub>4</sub> or aluminium metaphosphate, and oxides, fluoride, carbonate, nitrate, may be used as the raw material for the optical glass. Optical glass having desired optical characteristics, high transparency, superior chemical resistance, mechanical strength, and suitable expansion coefft. is provided. In its prepn. a mixt. of the raw materials is melted in a Pt crucible at 1200-1350 degrees C. It is then clarified and stirred, and cast in a mould preheated at an appropriate temp. It is then cooled by standing.

Title Terms: OPTICAL; GLASS; CONTAIN; BORON; PHOSPHATE; ALUMINIUM;  
METAPHOSPHATE; SILICON; TITANIUM; POTASSIUM; SODIUM; ARSENIC; BORON;  
NIOBIUM; TANTALUM; ZIRCONIUM

Index Terms/Additional Words: OXIDE

Derwent Class: L01

International Patent Class (Additional): C03C-003/04

File Segment: CPI

## ⑪ 特許公報 (B2) 昭61-9262

⑫ Int.Cl.

C 03 C 3/062  
3/097  
3/112

識別記号

府内整理番号

6674-4G  
6674-4G  
6674-4G

⑪⑫公告 昭和61年(1986)3月20日

発明の数 1 (全3頁)

⑬ 発明の名称 光学ガラス

⑪ 特願 昭53-10400

⑪ 公開 昭54-105119

⑪ 出願 昭53(1978)2月3日

⑪ 昭54(1979)8月17日

⑭ 発明者 高橋 敏朗 大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミノルタ  
カメラ株式会社内

⑭ 発明者 木村 雅之 大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミノルタ  
カメラ株式会社内

⑮ 出願人 ミノルタカメラ株式会社 大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル

審査官 吉田 敏明

1

2

## ⑯ 特許請求の範囲

1 重量%において、下記の組成よりなる光学ガラス：

SiO<sub>2</sub> 35~55重量%  
TiO<sub>2</sub> 15~35重量%  
K<sub>2</sub>O 10~22重量%  
Na<sub>2</sub>O 0~12重量%

但し、K<sub>2</sub>OとNa<sub>2</sub>Oとの総量

BPO<sub>4</sub> 15~22重量%  
Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0~15重量%

但し、BPO<sub>4</sub>とAl(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>との総量

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3~15重量%  
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1~1重量%  
Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0~15重量%  
Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0~10重量%  
ZrO<sub>2</sub> 0~10重量%  
F 0~5重量%  
0~10重量%

## 発明の詳細な説明

本発明は、屈折率ndが1.57乃至1.70でアッペ数νdが26乃至40である、中屈折率高分散の光学性能範囲にある光学ガラスに関する。

従来上記した如き光学性能を有する光学ガラスは、TiO<sub>2</sub>を含有する珪酸塩ガラス、または燐酸塩ガラスにより作成されて来た。珪酸塩ガラスは

これに弗素を導入することによりその屈折率を低下させ、分散を高めることが通常行なわれているが、このようにすると、熔融時に弗素が揮発し易いため、均質なガラスが得難いという欠点がある。そこで弗素を含有しない珪酸塩ガラスを用いることが試みられ、これも公知に属するもので、例えば特公昭46-22039号公報に示されるものは、珪酸塩ガラスにSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を導入せしめているが、このようになると熔融温度がきわめて高くなり、その上にガラスの失透傾向が大きくなり、加えて着色し易いため、量産には適さない欠点があるものである。

一方燐酸塩ガラスは、そのP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が比較的屈折率の低いガラス形成成分であるため、弗素を含有せしめることなく、中屈折率高分散ガラスとなすことができるものであり、例えば、ドイツ特許第939531号明細書とか、特公昭46-3462号公報に示されるものもあるが、これらのガラスは、何れも化学的耐久性、機械的強度において乏しく、且つ、膨張係数が高いためにレンズへの研磨加工、洗浄、接合に耐えられないという欠点がある。

更に珪酸塩と燐酸塩の両者を混合したガラスについても公知である。例えば、特公昭43-7121号公報に示されるものは、SiO<sub>2</sub>およびP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を用い、場合によりこれにB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加して用いているものである。しかし、このようなガラスは、

$P_2O_5$ とアルカリ金属酸化物の含有量が多いため、前記した磷酸塩ガラスと同様の欠点を有するものであることが判つた。

本発明は、上記した欠点を有しない、中屈折率、高分散の光学ガラスを得ることを目的としたものである。

本発明による光学ガラスは、 $SiO_2$ — $K_2O$ — $TiO_2$ 系のガラスを基礎として、その $K_2O$ の含有量を比較的少なくすることによって、低屈折率、高分散のものとし、これに更に $BPO_4$ あるいは $Al(PO_3)_3$ を定められた範囲に限定して導入することにより、失透傾向が極めて小さく、化学的耐久性、機械的強度に優れ、しかも適当な膨張係数を有するものである。

本発明の光学ガラスは重量%で下記の組成よりなる。即ち

$SiO_2$	35~55重量%
$TiO_2$	15~35重量%
$K_2O$	10~22重量%
$Na_2O$	0~12重量%

但し、 $K_2O$ と $Na_2O$ との総量

$BPO_4$	15~22重量%
$Al(PO_3)_3$	0~10重量%

但し、 $BPO_4$ と $Al(PO_3)_3$ との総量

$As_2O_3$	3~15重量%
$B_2O_3$	0.1~1重量%
$Nb_2O_5$	0~15重量%
$Ta_2O_5$	0~10重量%
$ZrO_2$	0~5重量%
F	0~10重量%

である。

次に各成分を上記した重量%の範囲に限定した理由を述べると、下述するとおりである。

$SiO_2$ は、これを含有せしめることにより、化学的耐久性、機械的強度および膨張係数を良好とするものであるが、その含有量を20%より少なくするとその効果は著しく低下し、また55%より多くすると、本発明が目的とする光学性能範囲のものが得られなくなつて、不適当である。

$TiO_2$ は、その含有量を15%より少なくすると、本発明が目的とする光学性能に達することができなくなるので不適当であり、35%より多くす

ると失透傾向が著しく増大するので不適当なものとなる。

$K_2O$ あるいは $Na_2O$ は、 $TiO_2$ を多量に含有するガラスにおいて、その失透防止剤として有効に作用するが、これらを22%より多くすると失透傾向に対しては良好となるが、次第に低分散となるため、不利となるものであり、加えて化学的耐久性、機械的強度を劣化させ、且つ膨張係数を大きくするので不適当である。また、15%より少なくすると、失透傾向が急激に増大する。 $K_2O$ は、着色に対して特に良好であるため、 $K_2O$ は、最低10%以上含有せしめることを必要とするが、それ以上の $K_2O$ に対してガラス融液の粘度および光学性能等を調整するために、これを0乃至12%の範囲で $Na_2O$ と置換することができる。

$BPO_4$ あるいは $Al(PO_3)_3$ は、アルカリ金属酸化物の含有量が比較的少なく、且つ $TiO_2$ の含有量が多いガラスにおいて、失透防止剤としてきわめて有効に作用するものであるが、これらの1成分あるいは合量が3%より少ないと、その効果は現われず、これが15%より多くなると逆に失透傾向が増大すると共に、化学的耐久性、機械的強度も劣化するので、不適当となるものである。従つて $BPO_4$ および $Al(PO_3)_3$ は、夫々最高15%および10%まで導入することができる。

$As_2O_3$ は、消色剤および清澄剤として有効に作用するものであるため、本発明の如く $TiO_2$ の含有量が多い着色し易い光学ガラスに対しては、必須の成分ではあるが、これが0.1%より少ないと、その作用は弱く、これを添加せしめた効果が得られず、また1%より多く含有せしめると、失透傾向が増大して不適当である。

$B_2O_3$ は、 $SiO_2$ と置換して、これをガラス融液の粘度、および光学恒数の調整のために使用することができるものであるが、これを15%より多くすると失透析出の温度範囲が広がり、プレス加工のための温度程度においても失透が析出するようになつて不適当となるものである。 $Nb_2O_5$ 、 $Ta_2O_5$ あるいは $ZrO_2$ は、光学恒数を目的とするものに調整するため、 $TiO_2$ と置換して、 $Nb_2O_5$ は10%まで、 $Ta_2O_5$ も10%まで、 $ZrO_2$ は5%まで使用することができる。

Fは、これを10%以下において含有せしめるよう使用すれば、その揮発も激しくはなく、且つき

わめて低屈折率で高分散ガラスを得ることができるので、これを10%以下添加することができる。

上記した本発明に係る光学ガラスの原料は、メタリン酸アルミ、硼焼酸の磷酸塩、その他酸化物、弗化物、炭酸塩、硝酸塩を用いることができ、これらの混合物を通例のように白金容器にて1200°C乃至1350°Cの温度で熔融、清澄、攪拌を行なつた後、適当な温度に予熱された鋳型に注入し

て、これを徐冷することによって製造することができる。このようにして得られたガラスは、所期の光学的性能を有し、殆んど無色で透明度が高く、しかも化学的耐久性、機械的強度、膨張係数等が光学ガラスとして良好である。

本発明に係る光学ガラスの組成例を、その屈折率nd、並びにアツベ数νdと共に示3と次表の如くである。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO <sub>2</sub>	40.0	40.1	43.0	40.0	50.0	42.5	38.0	38.0	42.5
TiO <sub>2</sub>	25.0	17.5	17.5	17.5	20.0	32.5	25.0	25.0	27.5
K <sub>2</sub> O	21.5	21.5	18.3	17.5	20.0	20.0	21.5	21.5	10.0
Na <sub>2</sub> O									10.0
BPO <sub>4</sub>			2.5	10.0	10.0	5.0			5.0
Al(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	7.0	5.0	5.0	5.0			7.0	7.0	
AS <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		10.0	11.3	10.0			2.0	2.0	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.5					6.5			
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>							6.5		
ZrO <sub>2</sub>									5.0
F		5.0	2.5						
nd	1.6661	1.5882	1.5945	1.6076	1.6068	1.6925	1.6693	1.6551	1.6919
νd	29.8	36.9	35.6	33.3	35.9	27.3	29.3	30.7	28.4